

УДК 541.572.7

Ю.А. ДЯДИН, И.С. ТЕРЕХОВА, Т.В. РОДИОНОВА, Д.В. СОЛДАТОВ

ПОЛВЕКА КЛАТРАТНОЙ ХИМИИ

Статья посвящена истории становления новой области знаний — клатратной химии, 50-летний юбилей которой отмечается. Дается историческая справка, в которой приведены сведения о клатратах от первых наблюдений этих соединений (конец XVIII столетия) до основополагающих работ английского кристаллографа Герберта Маркуса Пауэлла (1947—1948 гг.), объясняющих их природу. Рассматриваются основные направления исследований в области клатратной химии за период после работ Пауэлла.

Минуло полвека с тех пор, как английский кристаллограф Г.М. Пауэлл открыл первую страницу новой увлекательной главы химии — химии клатратов (соединений включения). Чтобы понять значительность этого события, заметим, что в течение почти 170 лет выдающиеся химики мира, такие как Дж. Пристли, Х. Дэви, М. Фарадей, Ф. Велер, Б. Роозеboom, неоднократно сталкивались с этими соединениями (см. таблицу), в некоторых случаях достаточно близко приближались к пониманию их природы, однако в основном они рассматривались как "лабораторный курьез", не имеющий объяснений. Развитие теорий химической связи, все лучше и лучше описывающих подавляющее большинство разнообразных химических веществ, еще в большей мере поставило как бы "вне закона" рассматриваемые соединения, поскольку ни одно из них не подчинялось и не могло подчиниться, как мы понимаем сейчас, этим хорошо проверенным законам. ореол загадочности был снят с них лишь в 1948 г. основополагающей работой Пауэлла* "Клатратные соединения" [24].

* Герберт Маркус ПАУЭЛЛ (1906—1991) родился и окончил школу в английском городе Ковентри. Высшее образование он получил в Оксфордском институте им. Святого Джона в 1928 г. и был назначен ассистентом профессора в области минералогии. Будучи первым ассистентом Оксфордского университета, он читал лекции по кристаллографии.

Пауэлл оставил глубокий след в ряде областей структурной химии, но приобрел широкую известность как "отец" клатратной химии за упомянутую выше работу 1948 г. и за работы, связанные с установлением структуры клатратов β-гидрохинона с SO₂ (1947), соединения Дианина (1955), три-орто-тимотида (1958) с различными гостевыми молекулами, соединений Гофмана (1952), α-гидрохинона (1980). Заслуженный профессор Оксфордского университета Пауэлл в 1953 г. был избран действительным членом Королевского общества. В 1963 г. он становится действительным членом профессорского состава института в Гертфорде, почетным редактором *Journal of Inclusion Phenomena* с момента его образования (1983). Пауэлл был разносторонне развитым человеком. Он бегло говорил по-русски, по-французски и по-немецки и имел хорошие для работы знания многих других языков, включая официальный китайский. Кроме того, Пауэлл увлекался живописью и запечатлел с помощью карандаша и угля ряд поразительных по сходству портретов. Друзья и коллеги отмечали его обаятельность, скромность и предельную честность [36].

Историческая справка

Исследователь	Даты (годы)	Что сделано	Ссылка
1	2	3	4
Дж. Пристли*	1777—1778	Наблюдал "аномальный лед", образующийся при положительных температурах и тонущий в водных растворах открытого им SO ₂	[1]
Б. Пеллетье и В. Карстен	1785—1786	Описали твердую "окись muriа" при –40° F, что впоследствии оказалось гидратом хлора	[2]
Х. Дэви	1810	Показал, что "окись muriа" — простое вещество (назвал его хлором), не кристаллизующееся при –40° F; при этих условиях кристаллизуется гидрат хлора	[3]
М. Фарадей	1823	Впервые определил состав клатрата: Cl ₂ · 10H ₂ O	[4]
А. де ля Рив	1829	Показал, что "аномальный лед" Пристли — SO ₂ · 10H ₂ O	[5]
Ф. Велер	1840, 1848	Определил состав гидрата с сегодняшней точностью H ₂ S · 6H ₂ O, обнаружил соединения гидрохинона с H ₂ S	[6, 7]
А. Клемм	1859	Получил соединение SO ₂ с гидрохиноном и допустил, что SO ₂ , попадая в кристаллическую решетку, не меняет своей природы	[8]
Ф. Милиус	1886	Подвергая термическому разложению соединение HCOOH с гидрохиноном, сделал правильный вывод о том, что угарный газ (продукт термолитиза HCOOH) содержится в полостях его каркаса в химически несвязанном состоянии	[9]
Р. де Форкран и П. Вилляр	1880—1925	Обнаружены гидраты CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₄ , N ₂ O, CH ₃ Cl, CH ₃ I, H ₂ Se, Ar, Kr, Xe и др. Двойные гидраты. Разработан метод определения состава гидратов	[10—12]
А. ле Шателье	1884—1885	Изучение разложения гидрата хлора	[13]
Б. Роозебоом	1884—1885	Фазовые диаграммы систем Cl ₂ —H ₂ O, Br ₂ —H ₂ O, SO ₂ —H ₂ O. "Нижняя" и "верхняя" квадрупольные точки	[14]
К. Гофман	1897—1907	Синтезировал соединение Ni(CN) ₂ × NH ₃ · C ₆ H ₆ . Заменяя бензол на тиофен, пиридин, толуол и др., показал, что не химическая природа органического растворителя, а его мольный объем определяет реакцию синтеза	[15, 16]
А.П. Дианин	1911—1914	Проводя реакцию конденсации фенола с окисью мезитила, обнаружил, что продукт реакции захватывает и достаточно прочно удерживает все растворители	[17]
К. Фреденхаген	1926	Впервые показал, что графит энергично взаимодействует с жидкими и газообразными тяжелыми щелочными металлами	[18]

О к о н ч а н и е т а б л и ц ы

1	2	3	4
И. Гоу и О. Кратки	1934	Рентгеноструктурным методом показали образование канальных соединений дезоксихолевой кислоты с жирными кислотами	[19]
Б.А. Никитин	1936—1939	Показал образование соединений фенола (толуола) с газами HCl, HBr, CO ₂ , CH ₃ Br, CH ₂ Cl ₂ , аргоном и ксеноном. Использовал прием сокристаллизации для определения состава и свойств гидрата радона Rn · 6H ₂ O. Сформулировал <i>правило аналогии</i> , показав, что только ван-дерваальсовы силы и размер молекул ответственны за образование соединений	[20]
М. Бенген	1940	Обнаружил кристаллические аддукты мочевины с <i>n</i> -октиловым спиртом	[21]
Г.М. Пауэлл	1945—1983	Определена структура тригидрата гексаметилизаножиелеза(II), найдено, что молекулы воды, расположенные в полостях, не связаны со своим окружением. Определена структура соединения гидрохинона с SO ₂ , показано, что молекулы SO ₂ существуют в полостях каркаса, образованного молекулами гидрохинона, без химического взаимодействия с ним. Введены основные термины и понятия клатратной химии, термин "клатрат". Определена структура соединения Гофмана. Проведены рентгенографические исследования около 60 соединений включения три- <i>орто</i> -тимотида. Определена структура α-гидрохинона	[22—28]
М. Штакельберг	1949—1958	Рентгеноструктурные определения. Нахождение двух структур газогидратов: так называемой кубической структуры I (КС-I) и кубической структуры II (КС-II). Структура фенольного клатрата	[29—33]
В.Клауссен	1951—1952	Моделирование водных клатратных каркасов и нахождение двух кубических структур: КС-I и КС-II	[34]
Л. Полинг, Р. Марш	1952	Определение КС-I на гидрате хлора	[35]

* До Пристли соединение, которое сегодня относят к соединениям включения, наблюдал шведский ученый А. Кронстедт в 1756 г. при открытии им природного минерала стильбита [94]. За способность стильбита вспучиваться при нагревании в пламени горелки Кронстедт назвал его цеолитом (в переводе с греческого — кипящий камень).

В своих работах Пауэлл не только предложил структуру и принцип организации для нового класса соединений, но и ввел новые понятия и терминологию, ставшую частью химической номенклатуры [24, 37].



Основоположник клатратной химии Г.М. Пауэлл
на II Симпозиуме по явлениям включения (Парма, 1982)
Фото любезно предоставлено профессором Тошитаке Ивамото

По существу, Пауэлл обнаружил, понял и описал принципиально новую, более высокого уровня организацию химической материи (очевидно, этот принцип организации материи играет еще бóльшую роль в биологии), где при образовании тех или иных соединений из компонентов роль играет не их химическая реакционная способность, а соответствие размеров и формы одних молекул-"гостей" полостям каркаса, построенного другими молекулами-"хозяевами" (или полости другой более крупной молекулы-хозяина). Такой принцип образования соединений позволяет объединить координационно-насыщенные молекулы, не вступающие в химическое взаимодействие друг с другом, в надмолекулы или надмолекулярные кристаллические фазы, которые термодинамически более устойчивы, чем смесь исходных компонентов. Действительно, с позиций традиционной химии трудно представить, что такие разные по химической природе вещества, как Xe, SO₂, H₂S, HBr, CH₄, CO, HCOOH и т.д., могут взаимодействовать одинаковым образом, например, с гидрохиноном, давая изоструктурные клатратные соединения. Однако с точки зрения клатратной химии эти вещества являются аналогами*. В то же время из двух химических аналогов CH₃OH и C₂H₅OH клатрат с гидрохиноном обра-

* Определяющая роль ван-дер-ваальсовых взаимодействий при образовании подобных соединений была отмечена русским химиком Б.А. Никитиным еще до структурных работ Пауэлла. В середине 30-х годов им было сформулировано *правило аналогии*: "Если два вещества обладают сходными ван-дер-ваальсовыми силами и молекулы их сходны по размеру и форме, то они должны давать с третьим веществом аналогичные соединения, обладающие близкой устойчивостью и способные образовывать друг с другом смешанные кристаллы" [20]. Фактически, Никитин предвосхитил одно из основных понятий супрамолекулярной химии — пространственную комплементарность и ее определяющую роль при образовании надмолекулярных соединений или фаз.

зует только метиловый спирт, молекула этанола слишком велика, чтобы расположиться в полости каркаса β -гидрохинона.

Разумеется, кроме "чистых" клатратов впоследствии были также обнаружены соединения, в которых между гостевыми и хозяйскими молекулами существует слабое химическое взаимодействие (координато-клатраты) [38], и соединения, в которых это взаимодействие достаточно сильное, но пространственная комплементарность оказывает существенное влияние на их свойства (клатрато-комплексы, наиболее простыми и наглядными представителями которых являются соединения солей щелочных металлов с краун-эфирами и криптандами) [38]. Основные концепции клатратной химии, сформулированные Пауэллом, стимулировали развитие новых работ в этой области, повлекли за собой ряд открытий и дали начало осознанному исследованию надмолекулярных образований. Статистико-термодинамические исследования клатратов Ван дер Ваальса (внука) и Платгеу [39], Баррера и Стюарта [40] пролили свет на то, каким образом и при полном отсутствии валентных химических связей между молекулами исходных компонентов они могут объединиться в термодинамически устойчивую фазу.

Стремительно нарастало не только количество работ, но и число научных направлений. В 1978 г. французский химик Ж.-М. Лен, подчеркивая важную роль, которую играют невалентные взаимодействия в формировании подобных соединений, и обсуждая их свойства, ввел новое более широкое понятие "супрамолекулярная химия", которую он определил как "химию за пределами молекулы", "химию молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей" [41]. В 1987 г. ему, Ч. Педерсену и Д. Краму была вручена Нобелевская премия за достигнутые успехи в этой области знаний [42].

Бурное развитие клатратной химии делало очевидной необходимость обмена информацией среди ученых, работающих в этом направлении. Одним из инициаторов и активных организаторов первого собрания ученых, работающих с соединениями включения, был молодой польский ученый Януш Липковски. К этому времени польская школа добилась замечательных успехов в области клатратной хроматографии (профессор Д. Сибильска, академик ПАН В. Кемуля), термодинамики и строения клатратов Шеффера (В. Кемуля, Я. Липковски), синтеза органических "хозяев". И не случайно I Международный симпозиум "Клатратные соединения и явления молекулярного включения" состоялся именно в Польше (Яхранка под Варшавой) в 1980 г. под председательством академика ПАН В. Кемули и профессора Д. Сибильской. С этого времени симпозиум регулярно проходит по четным годам: Парма (1982 г., председатель Ж.Д. Андреетти), Токио (1984 г., С. Секи), Ланкастер (1986 г., Дж.Э.Д. Дэвис и Ф. Стодарт), Алабама (1988 г., Дж.Л. Этвуд), Берлин (1990 г., В. Заенгер), Киото (1992 г., Х. Огоши), Оттава (1994 г., Дж. Рипмеестер), Лион (1996 г., А.В. Колеман). В 1994 г. на VIII симпозиуме в Оттаве Международный оргкомитет, отдавая дань большому вкладу польских ученых в организацию международных симпозиумов и семинаров, принял решение о проведении X юбилейного Международного симпозиума в Польше, который и состоялся в Варшаве в июне 1998 г. под председательством Я. Липковски и собрал около 300 участников более чем из 30 стран со всех пяти континентов. Следующий симпозиум состоится в Японии (Фукуока, 2000 г., Я. Аояма).

В 1981 г. профессор Анна Сопкова организовала микросимпозиум по этой теме в Старой Лесне (Чехословакия). В 1987 г. Я. Липковски провел Международный семинар "Соединения включения" (Яшовице, Польша) и предложил сделать его регулярным по нечетным годам. В 1989 г. семинар состоялся в Новосибирске.

Первоначально основным его предназначением было облегчение обмена научной информацией среди ученых социалистических стран, но с 1991 г. (Стара Лесна, А. Сопкова) он стал полноценным Международным семинаром. Следующие семинары проходили в Одессе (1994 г., С. Андронати), в Стамбуле (1995 г., С. Акюц, С. Эрк) и в Пардубице (Чехия, 1997 г., Я. Колоусова).

Трудно переоценить исключительно полезную для развития новой области знаний активную издательскую деятельность ученых Дж.Л. Этвуда, Дж.Э.Д. Дэвиса, Д.Д. Мак-Никола. На I симпозиуме в Яхранке его участники приняли решение об издании международного журнала "Journal of Inclusion Phenomena", который начал издаваться с 1983 г. под редакцией Дж.Л. Этвуда и Дж.Э.Д. Дэвиса. Вместе с Д.Д. Мак-Николом они стали главными редакторами пятитомного издания книги "Inclusion Compounds", а вместе с Ф. Фогтлем — главными редакторами гигантского 11-томного издания "Comprehensive Supramolecular Chemistry", вышедшего летом 1996 г. под общей редакцией Ж.-М. Лена.

Создавшаяся атмосфера научных контактов, обмена информацией, расширение круга объектов исследований — все это привело к тому, что введенные понятия и идеи супрамолекулярной химии были легко восприняты учеными. I школа по супрамолекулярной химии состоялась в 1990 г. в Собешево (под Гданьском, Я. Бернат, Я. Липковски, Я. Юрчак). И хотя она носила статус национальной школы, по сути она явилась I Международной школой, в которой участвовали все крупнейшие ученые мира, работающие в этой области. Впоследствии международные школы по этой теме проходили дважды в Страсбурге — 1990, 1992 гг. (Дж.Л. Этвуд, Дж. Цукарис, В. Хоссейни, А. Колеман), Собешево — 1993 г. (Я. Бернат, Я. Липковски, Я. Юрчак), Эриче — 1995 г. (Сицилия, Дж. Цукарис), Юстронь — 1996 г. (Польша, Я. Липковски, Я. Юрчак).

В настоящее время супрамолекулярная химия находится в стадии бурного развития. Клатратная химия — это прочная основа и наиболее продвинутая ее часть, так как объекты, несмотря на относительную сложность, поддаются строгому количественному эксперименту и интерпретации.

Отметим основополагающие для клатратной химии направления исследований за период после работ Пауэлла.

Работы М. Штакельберга (1949—1958 гг.) положили начало огромному раздлу химии клатратных гидратов. Эти исследования получили свое дальнейшее развитие в структурных работах Дж.А. Джеффри и др. [43—45], канадской школы (Д. Дэвидсон [46], Дж. Рипмеестер с сотрудниками [47]). Канадские ученые добились впечатляющих успехов в познании природы клатратов, используя комплекс физических методов: диэлектрические измерения, рентгено- и нейтронодифракционные методики и особенно метод ЯМР [47].

Интересным является открытие клатрасилов и цеосилов [48], структурной единицей в которых является SiO_2 . Клеточные структуры первых структурно аналогичны гидратам, тогда как каналные структуры последних сходны с цеолитами. Огромное количество работ, связанных с цеолитами как соединениями включения, обобщено в обзоре Р. Баррера [49].

Исследования В. Шленка (1949—1954 гг.) легли в основу химии каналных соединений мочевины и тиомочевины. К настоящему времени опубликовано около 1500 работ, посвященных соединениям включения мочевины, тиомочевины и селеномочевины, изучение которых представляет не только научный, но и практический интерес в связи с их широким применением в процессах разделения и очистки. Один из последних обзоров основных достижений в этой области сделан М. Холлингсворсом и К. Гаррисом [50]. Ведутся исследования клатратов с дру-

гими компонентами-хозяевами, строящими каркас с помощью водородных связей, среди них 1,3,5-бензолтрикарбоксовая кислота и ее аналоги (работы Ф.Х. Гербштейна [51]), алициклические диолы (работы Р. Бишопа [52]), дезоксихолевова кислота и родственные молекулы-хозяева (М. Мията, К. Сада [53]), госсипол (интерес к изучению этого натурального продукта в большой степени вызван его биологической активностью, работы ведутся группой ташкентских исследователей во главе с Б.Т. Ибрагимовым в тесном контакте с польскими учеными (М. Гданец) [54]). Изучаются соединения включения с разнообразными органическими "хозяевами", строящими клатратный каркас с помощью ван-дер-ваальсовых связей. Это циклотривератрилен и родственные молекулы-хозяева (А. Коллет [55]), тетрафенилен и родственные молекулы-хозяева (Т.С.В. Мак, Г.Н.С. Вонг [56]), пергидротрифенилен (работы М. Фарина, Дж. ди Сильвестро, П. Соззани [57]), циклофосфазены (Т. Кобаяши, С. Исода, К. Кубоно [58]), аллены и спираны (П. Дастидар, И. Голдберг [59]). Возросший в последние годы интерес к оптическим свойствам твердых органических сред послужил причиной углубленного изучения клатратов три-*орто*-тимотида (ТОТ), первые рентгенографические определения для 60 клатратов этого соединения были проведены Пауэллом в 1958 г. К настоящему времени известно около 140 клатратов ТОТ, каналные соединения включения с объемными молекулами металлоорганических комплексов хрома, молибдена, вольфрама находят применение в лазерной технике [60].

Определение Пауэллом структуры клатратов β -гидрохинона, последующее определение Штакельбергом строения клатратов фенола (1958 г.) [33] и Флиппеном и Карле (1970—1971 гг.) [61, 62] клатратов соединения Дианина послужило основой для выработки стратегии синтеза нового типа "хозяина". Д.Д. Мак-Никол, изучив общий принцип, лежащий в основе построения клатратных каркасов указанных соединений, и роль, которую играет в них гексагональное кольцо из водородосвязанных ОН-групп молекул гидрохинона, фенола или соединения Дианина, нашел красивое решение для синтеза нового компонента-хозяина, структурно не связанного с каким-либо известным. Он предложил заменить указанную гексагональную единицу из ОН-групп молекулой бензола, предполагая, что такая молекула при наличии соответствующих объемных заместителей может использоваться в качестве компонента-хозяина. Таким образом, Мак-Николом был синтезирован новый класс органических "гекса-хозяев". Это направление успешно развивается и в настоящее время. Известно около 90 различных "гекса-хозяев", многие из них находят интересные приложения: стабилизация неустойчивых конформеров, взрывоопасных веществ, хранение токсичных соединений [63, 64].

Открытие клатратообразующих комплексов металлов обогатило химию клатратов тысячами новых объектов и дало в руки исследователей неисчерпаемые возможности варьированием составляющих быстро и целенаправленно создавать или модифицировать молекулу хозяина. В 1957 г. В.Д. Шеффер с сотрудниками опубликовали работу [65] о разделении смесей ароматических изомеров путем клатрации вернеровскими комплексами общей формулы $[MA_4X_2]$. В 1959 г. аналогичная способность была открыта для комплексов с α -арилалкиламинами в качестве А-лиганда (П. де Радзицки с сотрудниками [66]). С.А. Эллисон и Р.М. Баррер [67] обнаружили цеолитоподобное поведение клатратов Шеффера, а термодинамические и структурные исследования Я. Липковски с сотрудниками [68, 69] заложили фундамент химии этих соединений. Работы Т. Ивамото с сотрудниками [70] привели к созданию целого класса полимерных координационных хозяев на основе цианидаминометаллатных сеток $[MA_2M'(CN)_4]$, причем замена пары моноденат-

ных аминов А на мостиковые диамины позволила перейти от двумерных интеркалатов к трехмерным каркасам [71, 72]. По сути дела, при дизайне этих полимерных хозяев были использованы подходы, составляющие сегодня основу важнейшего раздела супрамолекулярной химии — инженерии кристаллов [73]. Открытые позже хозяева включают комплексы порфиринов [74], комплексы с лигандами типа 4,4'-дипиридила [75, 76]. Обширный класс клатратов цианида кадмия открыт и исследован Т. Ивамото с сотрудниками. Проводятся интересные параллели с силикатными и гидратными структурами [77, 78].

Важный класс клатратов представляют собой интеркалированные соединения графита и фуллерена (обзор работ сделан Ф. Окино и Х. Тоухара [79]), халькогенидов ряда переходных металлов (Дж. Роуксель [80]), фосфатов металлов IV, V групп Периодической системы (А. Клирфилд, У. Костантино [81]), фосфонатов и дифосфонатов ряда металлов III, IV групп (работы Дж. Альберти и др. [82]). Особенности химических и физических свойств интеркалированных соединений открывают широкие возможности для их использования. К наиболее важным областям применения интеркалатов относятся гетерогенный катализ и электрохимия. В числе других приложений можно назвать их использование в аналитике, фармацевтике, фотохимии.

Огромное число работ связано с изучением мономолекулярных клатратов и клатрато-комплексов (только для циклодекстринов оно достигает 12000! [83]). Исследованию различных аспектов, касающихся клатратов циклодекстринов, посвящен третий том "Comprehensive Supramolecular Chemistry", вышедший под редакцией Й. Сейтли и Т. Оса [83]. Среди органических "хозяев" циклодекстрины занимают особое место. Они являются полунатуральным продуктом, производятся в промышленных масштабах и широко используются в фармацевтической, пищевой промышленности и в производстве косметики. Циклодекстрины эффективно применяются также для аналитического разделения веществ, в производстве пестицидов и др. Другим широко изучаемым типом мономолекулярных клатратов являются соединения каликсаренов и создаваемых на их основе более сложных образований — кавитандов, криптофанов, карцерандов и пр. [84]. Наблюдающийся сегодня прогресс в этой области обусловлен открытием простых одностадийных методов синтеза сложных молекул-хозяев (главным образом благодаря работам С.Д. Гутче [84]). Колоссальное развитие получили работы, связанные с исследованием клатрато-комплексов макроциклических лигандов-хозяев, открытых впервые в 1967 г. Ч. Педерсеном [85] на примере комплексов солей калия с краун-эфирами. Присущий этим лигандам полихелатный эффект в сочетании с подходящим размерным фактором позволил впервые в истории химии выделить комплексы щелочных металлов. Еще большую роль размерный и полихелатный эффект играет в комплексах криптанов — бициклических структур типа клетки (Ж.-М. Лен, 1969). Отличительной особенностью мономолекулярных соединений включения является то, что они существуют не только в кристаллической, но и в жидкой фазе.

Все три типа рассмотренных макроциклических хозяев продолжают притягивать интерес исследователей возможностью систематического варьирования размера кольца и таким образом регулирования селективности процесса включения, доступностью и возможностью производства в промышленных масштабах, химической устойчивостью, наличием оптической активности и, наконец, легкостью получения всевозможных производных, несущих необходимые функции.

Несомненные успехи достигнуты и в теории клатратообразования. После упомянутых выше фундаментальных статистико-термодинамических работ Ван-дер-

Ваальса [39] и Баррера с сотрудниками [40], создавших модель идеальных клатратных растворов, дальнейшее развитие связано с постепенным снятием ограничений этой модели. Учет взаимодействий гость—гость (М. Ситарски [86], В.Р. Белослудов и др. [87]) позволил предсказать и описать фазовые переходы и "расслоение" в подсистеме гостей. Хорошие результаты получены в рамках метода молекулярной динамики (Дж.С. Це [88]) и решеточной динамики (В.Р. Белослудов и др. [87], В.Р. Шпаков, Дж.С. Це и др. [89], Х. Танака [90]). Современный уровень теории позволяет не только решать вопросы строения и стабильности гидратов, но и рассматривать проблемы кинетики и механизма протекания реакций образования и разрушения клатратов (Б. Квамме [91]).

Таким образом, открытый Пауэллом новый принцип организации химических соединений стал основой для развития клатратной химии, которая явилась первым и, в известной степени, основополагающим разделом супрамолекулярной химии. Отмечая основные направления развития клатратной химии, следует остановиться на принципиально отличном от описанных выше направлений — природных газовых гидратах. Химия клатратных соединений зародилась и развивалась в ходе глубоко лабораторных исследований, в русле развития фундаментальной академической науки. Правда, в середине 30-х годов клатратные (газовые) гидраты вызвали повышенный интерес исследователей, связанный с таким крайне негативным явлением, как закупорка газопроводов "снегом" при положительных температурах. Появившиеся в этот период многочисленные работы прикладного характера мало что дали для понимания природы этих соединений, хотя утвердили их как несомненный факт. Тем более важной вехой стал 1969 г. — год открытия российскими учеными В.Г. Васильевым, Ю.Ф. Макогоном, Ф.А. Требиным, А.А. Трофимуким и Н.В. Черским существования залежей природных газовых гидратов в недрах Земли [92], а в дальнейшем и на дне Мирового океана. О величине залежей газовых гидратов в природе говорит цифра $2 \cdot 10^{16} \text{ м}^3$ — так оценивают сейчас запасы природного газа (в пересчете на метан) в газогидратном виде (К.А. Квенволден [93]). Иными словами, углерода в газогидратах больше, чем во всех остальных видах топлива вместе взятых. Это огромное количество газовых гидратов в природе находится в условиях, близких к границе их фазовой устойчивости, и поэтому очевидно, что они как существенный компонент геосферы могут серьезнейшим образом влиять на локальные и глобальные изменения климата Земли и экологическую ситуацию на планете [93].

Как мы видим, клатратные соединения вышли далеко за рамки "лабораторного курьеза". Они целенаправленно синтезируются в лабораториях, производятся в промышленных масштабах, находят широкое применение в различных сферах человеческой деятельности. Явления включения играют важную роль в тонких явлениях, происходящих в живой и неживой природе. Клатратные соединения и процессы клатрации обогатили наши знания о природе и ее законах, а начало всему этому было положено работами Герберта Маркуса Пауэлла 50 лет назад.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gmelins Handbuch der Anorg. Chem.* – Weinheim: Verlag Chemie, 1960. – **B2**, N 9. – P. 1102.
2. *Mellor J.W.* // *Comp. Treat. Inorg. Theor. Chem.* – 1922. – **2**. – P. 51.
3. *Davy H.* // *Phyl. Trans. Roy. Soc. (London)*. – 1811. – **101**. – P. 30.
4. *Faraday M.* // *Quart. J. Sci. Lit. Arts.* – 1823. – **15**. – P. 71.
5. *De la Rive A.* // *Ann. Chim. Phys.* – 1829. – **40**. – P. 401.
6. *Wohler F.* // *Ann. Chem.* – 1840. – **33**. – P. 125.
7. *Wohler F.* // *Ann. Chem. Liebigs.* – 1849. – **69**. – P. 297.
8. *Clemm A.* // *Ibid.* – 1859. – **110**. – P. 357.
9. *Mylius F.* // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1886. – **19**. – P. 999.

10. *De Forcrand R.* // *Compt. Rend.* – 1880. – **90**. – P. 1491 – 1493; – 1882. – **95**. – P. 129; – 1902. – **134**. – P. 835 – 838, 991 – 993; – 1923. – **176**. – P. 355; – 1925. – **181**. – P. 15.
11. *De Forcrand R., Villard P.* // *Compt. Rend.* – 1888. – **106**. – P. 849 – 851, 1357 – 1359.
12. *Villard P.* // *Compt. Rend.* – 1888. – **107**. – P. 395 – 397; – 1890. – **111**. – P. 302 – 305; – 1894. – **118**. – P. 646 – 649; – 1894. – **119**. – P. 368 – 371; – 1896. – **123**. – P. 377 – 379; – 1923. – **176**. – P. 1516.
13. *Le Chatelier H.* // *Compt. Rend.* – 1884. – **99**. – P. 1074; – 1885. – **101**. – P. 1474.
14. *Roozeboom H.W.B.* // *Rec. Trav. Chim.* – 1884. – **3**. – P. 29 – 58; – 1885. – **4**. – P. 65 – 73.
15. *Hofmann K.A., Küspert F.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1897. – **15**. – P. 204.
16. *Hofmann K.A., Arnoldi H.* // *Ber.* – 1906. – **39**. – P. 339.
17. *Дианин А.И.* // *ЖРФХО*. – 1911. – **43**. – С. 141; – 1914. – **46**. – С. 1310.
18. *Fredenhagen K., Cadenbach G.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1926. – **158**. – P. 249.
19. *Go Y., Kratky O.* // *Z. Physik. Chem.* – 1934. – **B26**. – P. 439.
20. *Никитин Б.А.* // Избранные труды. Исследования по химии благородных газов. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1956. – С. 104 – 240.
21. *Bengen M.F.* // *Герм. пат.* – 1940. – OZ 123438; *Герм. пат.* – 1953. – 869070; *Techn. Oil Mission REEL.* – 1946. – **143**. – P. 135.
22. *Powell H.M., Bartindale G.W.R.* // *J. Chem. Soc.* – 1945. – P. 799.
23. *Palin D.E., Powell H.M.* // *Ibid.* – 1947. – P. 208.
24. *Powell H.M.* // *Ibid.* – 1948. – P. 61 – 73.
25. *Rayner J.H., Powell H.M.* // *Ibid.* – 1952. – P. 319.
26. *Lawton D., Powell H.M.* // *Ibid.* – 1958. – P. 2339.
27. *Wallwork S.C., Powell H.M.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 1980. – **2**. – P. 641.
28. *Powell H.M.* // *Inclusion Compounds* / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol. – L.: Academic Press, 1984. – **1**. – P. 1 – 28.
29. *Von Stackelberg M.* // *Naturwiss.* – 1949. – **36**. – P. 327, 359.
30. *Von Stackelberg M., Muller H.R.* // *J. Chem. Phys.* – 1951. – **19**. – P. 1319.
31. *Von Stackelberg M., Muller H.R.* // *Naturwiss.* – 1951. – **38**. – P. 456.
32. *Von Stackelberg M., Muller H.R.* // *Angew. Chem.* – 1952. – **64**. – P. 423.
33. *Von Stackelberg M., Hoverath A., Scheringer C.* // *Z. Elektrochem.* – 1958. – **62**. – P. 123.
34. *Claussen W.F.* // *J. Chem. Phys.* – 1951. – **19**. – P. 259 – 260, 1425 – 1426.
35. *Pauling L., Marsh R.E.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* – 1952. – **38**. – P. 112.
36. *Obituary "Prof. H.M. "Tiny" Powell"* // *J. Inclus. Phenom.* – 1991. – **10**. – P. 509.
37. *Davies J.E.D., Kemula W., Powell H.M., Smith N.O.* // *Ibid.* – 1983. – **1**. – P. 3 – 44.
38. *Weber E., Josel H.-P.* // *Ibid.* – 1983. – **1**. – P. 79 – 85.
39. *Van der Waals J.H., Platteuw J.C.* // *Adv. Chem. Phys.* – 1959. – **2**. – P. 1 – 57.
40. *Barrer R.-M., Stuart W.I.* // *Proc. Roy. Soc.* – 1957. – **A243**. – P. 172 – 189.
41. *Лен Ж.-М.* // *Супрамолекулярная химия*. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334 с.
42. *Pedersen C.J., Lehn J.-M., Cram D.J.* // *J. Inclus. Phenom.* – 1988. – **6**. – P. 337 – 350, 351 – 396, 397 – 413.
43. *Jeffrey G.A., McMullan R.K.* // *Progr. Inorg. Chem.* – 1967. – **8**. – P. 43 – 108.
44. *Jeffrey G.A.* // *Comprehensive Supramolecular Chemistry* / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle. – Oxford: Pergamon Press, 1996. – **6**. – P. 757 – 788.
45. *Jeffrey G.A.* // *Inclusion Compounds* / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol. – L.: Academic Press, 1984. – **1**. – P. 135 – 190.
46. *Davidson D.W.* // *Water: A comprehensive treatise* / Ed. F. Franks. – N. Y.: Plenum Press, 1973. – **2**. – P. 115 – 234.
47. *Ripmeester J.A., Ratcliffe C.I.* // *Inclusion Compounds* / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol. – L.: Academic Press, 1991. – **5**. – P. 37 – 89.
48. *Gies H.* // *Ibid.* – P. 1 – 36.
49. *Barrer R.M.* // *Ibid.* – 1984. – **1**. – P. 192 – 248.
50. *Hollingsworth M.D., Harris K.D.M.* // *Comprehensive supramolecular chemistry* / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle. – Oxford: Pergamon Press. – 1996. – **6**. – P. 177 – 238.
51. *Herbstein F.H.* // *Ibid.* – P. 61 – 84.
52. *Bishop R.* // *Ibid.* – P. 85 – 116.
53. *Miyata M., Sada K.* // *Ibid.* – P. 147 – 176.

54. *Gdaniec M., Ibragimov B.T., Talipov S.A.* // *Ibid.* – P. 117 – 146.
55. *Collet A.* // *Ibid.* – P. 281 – 304.
56. *Mak T.C.W., Wong H.N.C.* // *Ibid.* – P. 351 – 370.
57. *Farina M., Di Silvestro G., Sozzani P.* // *Ibid.* – P. 371 – 398.
58. *Kobayashi T., Isoda S., Kubono K.* // *Ibid.* – P. 399 – 420.
59. *Dastidar P., Goldberg I.* // *Ibid.* – P. 305 – 350.
60. *Gerdil R.* // *Ibid.* – P. 239 – 280.
61. *Flippen J.L., Karle J., Karle I.L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1970. – **92**. – P. 3749.
62. *Flippen J.L., Karle J.* // *J. Phys. Chem.* – 1971. – **75**. – P. 3566.
63. *MacNicol D.D.* // *Inclusion Compounds.* / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol. – L.: Academic Press, 1984. – **2**. – P. 124.
64. *MacNicol D.D., Downing G.A.* // *Comprehensive Supramolecular Chemistry* / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle. – Oxford: Pergamon Press, 1996. – **6**. – P. 421 – 464.
65. *Schaeffer W.D., Dorsey W.S., Skinner D.A., Christian C.D.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1957. – **79**. – P. 5870 – 5876.
66. *Hanotier J., Radzitzky P.* // *Inclusion Compounds.* / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol. – L.: Academic Press, 1984. – **1**. – P. 105 – 134.
67. *Allison S.A., Barrer R.M.* // *J. Chem. Soc.* – **A**. – 1969. – P. 1717 – 1723.
68. *Lipkowski J.* // *Inclusion Compounds.* / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol. – L.: Academic Press, 1984. – **1**. – P. 59 – 103.
69. *Lipkowski J.* // *Comprehensive Supramolecular Chemistry* / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle. – Oxford: Pergamon Press, 1996. – **6**. – P. 691 – 714.
70. *Iwamoto T.* // *Inclusion Compounds* / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol. – L.: Academic Press, 1984. – **1**. – P. 29 – 57.
71. *Iwamoto T.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1968. – **2**. – P. 269 – 272.
72. *Iwamoto T., Ohtsu Y.* // *Chem. Lett.* – 1972. – P. 463 – 468.
73. *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Solid—state Supramolecular Chemistry: Crystal Engineering.* **6**. / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol. – Oxford: Pergamon Press, 1996.
74. *Byrn M.P., Curtis C.J., Hsiou Y. et al.* // *Comprehensive Supramolecular Chemistry.* – Oxford: Pergamon Press, 1996. – **6**. – P. 715 – 732.
75. *Fujita M., Kwon Y.J., Washizu S., Ogura K.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1994. – **116**. – P. 1151 – 1152 (и ссылки 2, 3 и 4 в этой работе).
76. *Zaworotko M.J.* // *Chem. Soc. Rev.* – 1994. – **23**. – P. 283 – 288.
77. *Kitazawa T., Nishikiori S., Kuroda R., Iwamoto T.* // *Chem. Lett.* – 1988. – P. 1729 – 1732.
78. *Iwamoto T., Nishikiori S., Kitazawa T., Yuge H.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1997. – P. 4127 – 4136.
79. *Okino F., Touhara H.* // *Comprehensive Supramolecular Chemistry* / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle. – Oxford: Pergamon Press, 1996. – **7**. – P. 25 – 76.
80. *Rouxel J.* // *Ibid.* – P. 77 – 106.
81. *Clearfield A., Costantino U.* // *Ibid.* – P. 107 – 150.
82. *Alberti G.* // *Ibid.* – P. 151 – 188.
83. *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Cyclodextrins.* **3**. / Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle. – Oxford: Pergamon Press, 1996.
84. *Topics in Inclusion Science. Calixarens: a versatile class of macrocyclic compounds.* **3**. – Dordrecht / Boston / London: Kluwer Academic Publishers, 1990.
85. *Pedersen C.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1967. – **89**. – P. 2495 – 2496, 7017 – 7036.
86. *Sitariski M.* // *Roczn. Chem.* – 1975. – **49**. – P. 159.
87. *Белослудов В.Р., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю.* Теоретические модели клатратообразования. – Новосибирск: Наука, 1991. – 129 с.
88. *Tse J.* // *International conference on natural gas hydrates: Ann. N. Y. Academy of Sciences.* – 1994. – **715**. – P. 187 – 206.
89. *Shpakov V.P., Tse J.S., Tulk C.A. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – **282**. – P. 107 – 114.
90. *Tanaka H., Kiyohara K.* // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 4098 – 4109.
91. *Kvamme B., Huseby G., Forrisdahl O.K.* // *Mol. Phys.* – 1997. – **90**. – P. 979 – 991.
92. *Васильев В.Г., Макогон Ю.Ф., Требин Ф.А. и др.* // *Открытие СССР 1968—1969 гг.* – М.: ЦНИИПИ, 1970.

93. *Kvenvoloden K.A.* // International conference on natural gas hydrates: Ann. N. Y. Academy of Sciences. – 1994. – **715**. – P. 232.
94. *Брек Д.* // Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.

*Институт неорганической
химии СО РАН
E-mail:clat@che.nsk.su*

*Статья поступила
2 апреля 1999 г.*
